

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-311768

(43)公開日 平成8年(1996)11月26日

(51)Int.Cl.⁶

D 0 6 M 13/355
C 0 8 J 5/06
// D 0 6 M 101:32

識別記号

庁内整理番号

F I

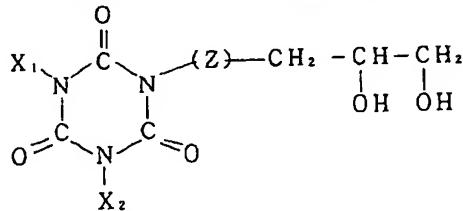
技術表示箇所

D 0 6 M 13/38
C 0 8 J 5/06

CEQ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステル繊維に対して、分子構造中にイソシアヌル酸骨格と、少なくとも1個の2,3-ジヒドロキシプロピル基とを有する、下記一般式(化1) *



2
*で表される化合物(A)を含有する処理剤が付着していることを特徴とする接着性に優れたポリエステル繊維。

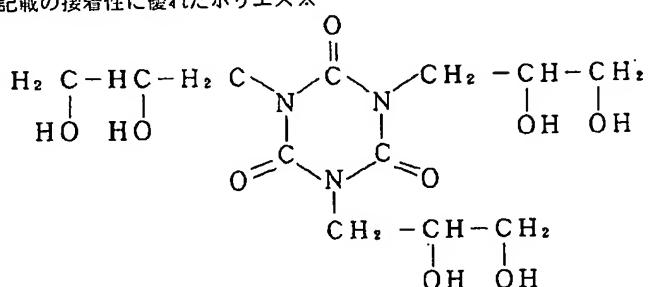
【化1】

式中Zは 直接結合、又は $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$,
 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{S}-$
 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{S}-$
 X_1, X_2 は $-(\text{Z})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2$,
 $\text{又は } -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2,$
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}, -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$

【請求項2】 化合物(A)が、下記式(化2)で表されるトリス(2,3-ジヒドロキシプロピル)イソシアヌレートである請求項1記載の接着性に優れたポリエス

※テル繊維。

【化2】



【請求項3】 処理剤の付着量が、繊維重量を基準として0.2~20重量%である請求項1又は2記載の接着性に優れたポリエステル繊維。

【発明の詳細な説明】

40

率、寸法安定性及び疲労性に優れている等の物理的特性を有しているため、タイヤコード、ベルト、ホース等のゴム複合体の補強用繊維として汎用的に適用されている。

【0001】 【産業上の利用分野】 本発明は、タイヤコード、ベルト、ホース等のゴム複合体を補強するに好適なポリエステル繊維に関する。さらに詳しくは、本発明は、従来多用されているエポキシ化合物やイソシアネート化合物とは異なる化合物で処理された、繊維とゴムとの接着性が改善されたポリエステル繊維に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリエチレンテレフタレート繊維で代表されるポリエステル繊維は、一般に優れた強力、ヤング

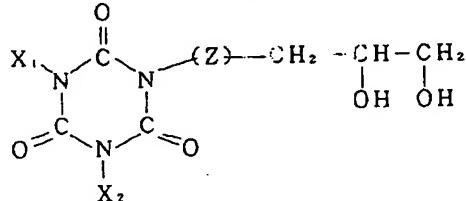
率、寸法安定性及び疲労性に優れている等の物理的特性を有しているため、タイヤコード、ベルト、ホース等のゴム複合体の補強用繊維として汎用的に適用されている。

【0003】 しかしポリエステル繊維は、ナイロン6、ナイロン6·6等のポリアミド繊維と比較すると、通常、ゴムと繊維の接着に広く用いられているレゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックス(RFL)で処理してもゴム類との接着性が不良で、ポリエステル繊維の優れた力学的な特性を十分に発揮することができない。これはポリエステル繊維表面が不活性であり、RFLとの親和性、反応性に乏しいこと、さらにはポリエステル中のエチル結合の水素結合能力がナイロンのアミド結合の水素結合能力に比べて小さいことが主因と考えられている。

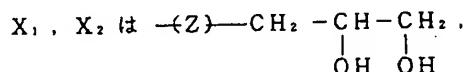
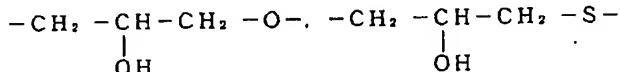
50

る。このため、ポリエステル繊維の表面を化学的又は物理的に改質し、繊維表面に水酸基などの官能基を導入してRFLとの反応性を付与したり、RFLとの反応性を有すると共にポリエステル繊維とも親和性を有するエポキシ化合物、イソシアネート化合物等反応性の強い物質で処理して接着性を付与する方法が実用に供されている。

【0004】しかし、最近、エポキシ化合物は健康に与える影響が懸念され初めており、例えば米国特許4,438,178号には、エピクロルヒドリンエーテル等の非エポキシ化合物を使用する方法が提案されている。しかしこの化合物は、アルカリ触媒存在下で加熱するとエポキシを容易に生成するため、処理工程中の安全性において充分とはいえない。一方、イソシアネート化合物の場合には、そのまで使用するためには溶剤系でなければならないし、水系で使用するには該イソシアネート基のブロック化が必要となり、煩雑であるなどの欠点が指摘*



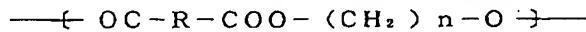
式中Zは 直接結合、又は $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{COO}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$,



又は $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$,



【0008】本発明におけるポリエステル繊維とは、下記一般式(化4)



(式中Rはベンゼン環、あるいはナフタレン環、nは2~6の整数)

【0010】表される繰り返し単位を主たる繰り返し単位とするポリエステルであり、なかでもエチレングリコール及びテトラメチレングリコールから選ばれた少なくとも一種のグリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルが好ましい。具体的なポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレートなどをあげることができる。かかるポリエス

*されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の事情を背景としてなされたもので、その目的は、従来のエポキシ化合物やイソシアネート化合物による処理に懸念されていた毒性が排除され、且つ繊維とゴム類との接着性が良好なポリエステル繊維を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記本発明の目的は、ポリエステル繊維に対して、分子構造中にイソシアヌル酸骨格と、少なくとも1個の2,3-ジヒドロキシプロピル基とを有する、下記一般式(化3)で表される化合物(A)を含有する処理剤が付着されることにより達成される。

【0007】

【化3】

【0009】

※ 【化4】

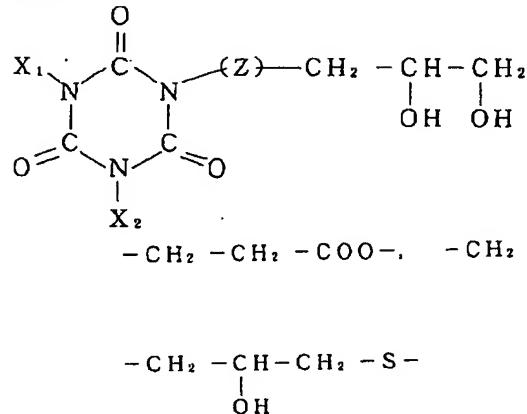
【0011】本発明においては、上記ポリエステル繊維に、下記一般式(化5)で表される、分子構造中にイソシアヌル酸骨格と、少なくとも1つの2,3-ジヒドロ

5

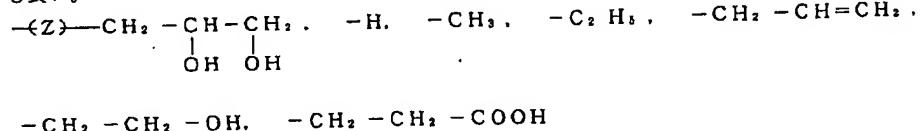
キシプロピル基を有する化合物(A)が付着していることが大切である。

【0012】

【化5】



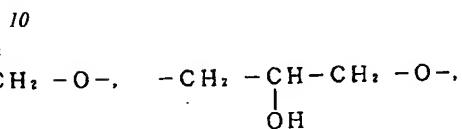
【0015】またX₁、X₂は、下記式(化7)で表されるいずれかであり、これらは互いに異なっていても同一であっても良い。



*【0013】式中、Zは直接結合又は下記式(化6)で表されるいずれかであり、なかでも直接結合が好ましい。

【0014】

【化6】



※【0016】

【化7】

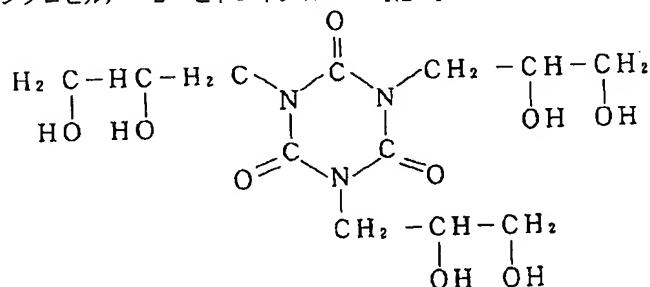


【0017】好ましく用いられる化合物(A)としては、例えば、トリス(2,3-ジヒドロキシプロピル)イソシアヌレート、ビス(2,3-ジヒドロキシプロピル)-アリルイソシアヌレート、2,3-ジヒドロキシプロピル-ジアリルイソシアヌレート、ビス(2,3-ジヒドロキシプロピル)-2-ヒドロキシエチルイソシアヌレート、2,3-ジヒドロキシプロピルビス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ビス(2,3-ジヒドロキシプロピル)-2-カルボキシエチルイソシアヌレート、2,3-ジヒドロキシプロピルビス(2-カルボキシエチル)イソシアヌレート、ビス(2,3-ジヒドロキシプロピル)-2-ヒドロキシ-3-ステアロイルオキシプロピルイソシアヌレート、ビス(2,3-ジヒドロキシプロピル)-2-ヒドロキシ★

★-3-ステアロキシプロピルイソシアヌレート、トリス(3-(2',3'-ジヒドロキシプロピル)イソシアヌレート、トリス(3-(2',3'-ジヒドロキシプロピルチオ)-2-ヒドロキシプロピル)イソシアヌレートなどがあげられる。さらに、トリス(2,3-ジヒドロキシプロピル)イソシアヌレートの水酸基の一部を長鎖のアルキル基を有するアルコール又脂肪酸でエーテル化又はエステル化したものも用いることができる。なかでも下記式(化8)で表されるトリス(2,3-ジヒドロキシプロピル)イソシアヌレートは、水中への溶解性が良好であり、取扱い性や接着性も良好なので好ましい。

【0018】

【化8】



【0019】本発明においては、上記の化合物(A)は平滑剤等の他の成分と併用して使用しても良い。ここで

50 いう平滑剤とは従来公知の繊維用平滑剤であり、例えば鉱物油などの炭化水素、ブチルステアレート、オレイル

ラウレート、イソステアリルバルミテート、オレイルオレートなどの高級アルコールと高級脂肪酸のエステル、ジオクチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジオレイルアジベートなどの高級アルコールと2塩基酸のエステル、ネオベンチルグリコールジラウレート、ジエチレングリコールジラウレート、ジエチレングリコールジオレート、などの2価アルコールと高級脂肪酸のエステル、グリセリントリオレート、トリメチロールプロパンデカネートなどの3価アルコールと高級脂肪酸のエステル、ペンタエリスリトールテトラオレートなどの4価以上のアルコールと高級脂肪酸エステル、ジオレイルフタレート、トリオクチルトリメリテート、テトラオクチルピロメリテートなどの高級アルコールと芳香族カルボン酸とのエステルなどがあげられる。

【0020】また、平滑剤だけでは不足する性能を付随的に付与するために、帯電防止剤、アミン化合物等の接着向上剤、抗酸化剤、酸無水物等を併用しても良い。例えばアミン化合物としては、例えばヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヘキシルアミンなどの脂肪族アミン、ビペラジンなどの脂環族アミン、p-アミノアニリン、p-アミノフェノールなどの芳香族アミン、ビロール、イミダゾールなどの複素環アミンなどがあげられる。

【0021】処理剤中に含まれる化合物(A)の含有量は処理剤有効成分を基準として0.1重量%以上、好ましくは40~80重量%、さらに好ましくは50~70重量%である。

【0022】以上に説明した処理剤をポリエステル繊維に付与する方法は、特に限定する必要がない。例えば、1~25重量%の水系エマルジョン液として、ローラー法、浸漬法、スプレー法等の任意の方法により、直延製糸の紡糸、アフターオイル、別延製糸の紡糸、延伸、アフターオイル、あるいはヤーン処理やコード処理等の任意の段階で付与することができる。

【0023】繊維重量に対する処理剤の付着量は0.2~20重量%の範囲が好ましく、製糸段階で付与する場合には、0.3~1.0重量%、特に0.4~0.6重量%が好ましい。一方、ヤーン処理やコード処理等後加工で付与する場合には、0.5~5.0重量%、特に1.0~4.0重量%が好ましい。

【0024】かくして得られる本発明のポリエステル繊維は、通常総繊度は500~1500デニール、総フィラメント数は100~1000であるが、場合により2000~6000デニールになるよう合糸される。かかる本発明のポリエステル繊維をゴムとの接着に供するには、まず撚糸工程で、10~100回/mの撚が付与される。

【0025】次にこのコードをRFL処理剤により処理する。この処理剤は、レゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックスを含む組成物であるが、ここに使用するレゾル

シン・ホルマリン・ゴムラテックスは通常RFLと呼ばれているものであり、レゾルシンとホルムアルデヒドのモル比が1:0.1~1:8、好ましくは1:0.5~1:5、特に好ましくは1:1~1:4の範囲で用いられる。

【0026】ゴムラテックスとしては、例えば天然ゴムラテックス、スチレン・ブタジエン・コポリマーラテックス、ビニルビリジン・スチレン・ブタジエンターポリマーラテックス、ニトリルゴムラテックス、クロロブレンゴムラテックス等があり、これらを単独又は併用して使用する。これらの中ではビニルビリジン・スチレン・ブタジエンターポリマーラテックスを単独使用又は併用使用する場合には全ラテックス重量の1/2量以上を使用した場合が優れた性能を示す。

【0027】レゾルシン・ホルマリンとゴムラテックスとの配合比率は、後述の添加剤(F)の添加割合にもよるが、固形分量比で1:1~1:15、好ましくは1:3~1:12の範囲にあるのが望ましい。ゴムラテックスの比率が少なすぎると処理されたポリエステル繊維材料が硬くなり耐疲労性が悪くなる。逆に多すぎると満足すべき接着力、ゴム付着率が得られない。

【0028】RFLにブロックドポリイソシアネート化合物等の添加剤(F)を添加してもよい。ブロックドポリイソシアネートは脂肪族、脂環族もしくは芳香族ポリイソシアネートとオキシム、フェノール、カブロラクタム等と反応させて得られる。これらの添加剤は通常乳化剤を使用して水分散系で使用される。

【0029】ブロックドポリイソシアネート化合物等の添加率は、上記RFLに対し0.5~30重量%、好ましくは1.0~20重量%である。この添加量が少なすぎると良好な接着力、ゴム付着率が得られない。一方、添加量が多すぎると処理剤の粘度が著しく上昇して繊維材料の処理操作が困難となる。そのうえ、接着力、ゴム付着率が飽和値に達してこの添加量を増やしただけの効果が上がりらず、コストが上昇するだけであり、処理後の繊維材料は著しく硬くなり、強力が低下してくるという欠点が生ずる。上記のRFLは通常、全固形分を10~25重量%含有するように調整される。

【0030】上記RFLを本発明で得られたポリエステル繊維材料へ付着せしめるには、ローラーによる塗布、ノズルからの噴霧、浸漬などの任意の方法を採用することができる。繊維に対する固形分付着量は0.5~1.5重量%、更に好ましくは1~1.0重量%付着せしめるのが好適である。該繊維に対する固形分付着量を制御する為に圧接ローラーによる絞り、スクレイパー等によるかけ落とし、空気吹き付けによる吹き飛ばし、吸引、ビーターによる叩き等の手段を用いてもよい。

【0031】本発明においては、RFLを含む処理剤で処理後、80~180°Cで0.5~5分間、更に好ましくは1~3分間乾燥し、ついで150~260°C、更に

好ましくは220～250℃の温度で0.5～5.0分間、更に好ましくは1～3分間、熱処理する。熱処理温度が低すぎるとゴム類との接着が不十分となり一方温度が高すぎるとポリエステル繊維が溶融、融着したり、著しく硬くなったり、強力劣化を起こし、実用に供し得なくなる。

【0032】

【発明の作用効果】本発明の処理剤に含まれる化合物(A)は、イソシアヌル酸骨格を有しているためポリエステル繊維との親和性に優れていると同時に、2,3-ジヒドロキシプロピル基を有しているので接着剤(RFL)との親和性にも優れている。その結果、ポリエステル繊維とゴムとの接着性が極めて良好になるものと推察される。したがって、本発明のポリエステル繊維は、従来のエポキシ化合物等で処理されたポリエステル繊維と同様にタイヤ、ベルト、ホース等のゴム複合体の補強に好適に使用することができる。

【0033】

【実施例】以下実施例により本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例中の%は全て重量%を表す。また、実施例においてコード剥離接着力、引抜接着力は次のようにして求めた値である。

〈コード剥離接着力〉処理コードとゴムとの接着力を示すものである。天然ゴムを主成分とするカーカス配合の未加硫ゴムシート表層近くに7本のコードを埋め、150℃、30分間、50kg/cm²のプレス圧力で加硫し、次いで、両端のコードを残し5本のコードをゴムシート面に対し90度の方向へ200mm/分の速度で剥離するに要した力をkg/5本で示したものである。

〈コード引抜接着力〉処理コードとゴムとの剪断接着力を示すものである。コードを天然ゴムを主成分とするカーカス配合の未加硫ゴムブロック中に埋め込み、150℃、30分間加硫し、次いでコードをゴムブロックから200mm/分の速度で引き抜き、引き抜きに要した力をkg/cmで表示したものである。

【0034】【実施例1、比較例1～2】固有粘度

〔η〕が0.89のポリエチレンテレフタレートを常法に従って溶融紡糸し、延伸の最終工程において、化合物(A)としてトリス(2,3-ジヒドロキシプロピル)イソシアヌレートを含む10%濃度の水系エマルション溶液をローラー法によって付与後、130℃で乾燥させ、1500デニール/250フィラメントのポリエチレンテレフタレート繊維を得た。処理剤の付着量は0.

5%であった。このマルチフィラメント2本を40×40T/10cmで撚糸し3000デニール/500フィラメントのコードを得た。

【0035】また、10%苛性ソーダ水溶液12.3g、28%アンモニア水溶液34.0gを水318.0gに加え、よく搅拌して得られた水溶液中に、酸性触媒で反応せしめたレゾルシン・ホルマリン初期縮合物アドハーRFL(保土ヶ谷化学株式会社製、43%アセトン溶液)72.0gを添加して十分に搅拌し分散させる。次にニッポール2518FS(日本ゼオン株式会社製、ビニルビリジン・スチレン・ブタジエンターポリマー水乳化液)268.5gおよびニッポールLX-112(日本ゼオン株式会社製、スチレン・ブタジエンコポリマー41%水乳化液)115.0gを水148.0gで希釈する。この希釈液の中上記レゾルシン・ホルマリン初期縮合分散液をゆっくりかきませながら加えてゆき、さらにホルマリン(37%水溶液)31.2gを添加して均一に混合し、得られた配合液をRFL処理剤(20%濃度)とする。

【0036】得られたコードをコンピュートリーター処理機(CARISOLA株式会社製、タイヤコード処理機)を用いて、RFL処理剤に浸漬した後、170℃で2分間乾燥し続いて230℃で1分間熱処理する。該処理ポリエステルタイヤコードにはRFL処理剤の固形分が5.0重量%付着していた。かくして得られた処理コードを天然ゴムを主成分とするカーカス配合の未加硫ゴム中に埋め込み、プレス圧力50kg/cm²でそれぞれ150℃、30分間加硫した。

【0037】比較例として、化合物(A)を用いなかつたものと、化合物(A)の代わりにデナコールEX-314(ナガセ化成株式会社製、グリセロールポリグリジルエーテル)を用いたものについて、その他は実施例1と全く同様にして処理コードを作成し、接着性を評価した。結果を表1に示す。表1から明らかなように、本発明で使用したもの接着レベルは、エポキシ化合物を使用したものと同等かそれ以上の値を示す。

【0038】【実施例2～3】実施例1において、処理剤中に含まれる化合物(A)の量を表1記載のごとく変更し、その他は実施例1と同様に行った。結果を併せて表1に示す。

【0039】

【表1】

11

12

		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
処理剤	トリス(2,3-ヒドロキシプロピル)イソシアネート	60	50	70		
	ジセロールポリグリセリルエーテル					60
	オレイン酸と硬化ヒマシ油脂肪酸 POB25%付加物の縮合物よりなるエヌチ	20	28	14	65	20
組成	アルキルオクタノ酸 POB10%付加物	3	4	2	10	3
	アクリル酸Na塩 POB10%付加物	5	6	4	15	5
	アクリル酸Na塩	3	3	2	5	2
	オクチルオクタノ酸Na塩	6	6	6		5
	ビベラシン・6H ₂ O					3
処理剤付着量(%)		0.5	←	←	←	←
RFL付着量(%)		5.0	5.1	5.1	5.3	5.4
剥離接着力 (kg/5本コ-F)		9.6	9.4	9.5	2.1	9.4
引抜接着力 (kg/cm)		16.2	16.4	16.2	5.4	16.1

【0040】 [実施例4～5] 実施例1において、処理剤の付着量を表2記載のごとく変更し、その他は実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

【0041】

【表2】

	実施例	
	4	5
処理剤付着量(%)	0.3	0.7
RFL付着量(%)	5.6	5.2
剥離接着力 (kg/5本コ-F)	9.4	9.6
引抜接着力 (kg/cm)	16.1	16.4

30